

Relevant Art 7/23/03 *gj*

DERWENT-ACC-NO: 1985-220400

DERWENT-WEEK: 198536

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Fertiliser absorbed on high-water
absorbing gel -
comprising polyacrylamide or
acrylamide!- acrylic! acid
copolymer

PATENT-ASSIGNEE: ASAHI KAGAKU KOGYO KK[ASAH] , KANA-E
KAGAKU KOGYO KK[KANA]

PRIORITY-DATA: 1983JP-0251104 (December 27, 1983)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	
LANGUAGE		MAIN-IPC	
JP 60141693 A		July 26, 1985	N/A
005	N/A		
JP 89023439 B		May 2, 1989	N/A
000	N/A		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
APPL-DATE		
JP 60141693A	N/A	
1983JP-0251104	December 27, 1983	

INT-CL (IPC): C05G003/00

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 60141693A

BASIC-ABSTRACT:

Fertiliser compsn. comprises fertiliser absorbed on highly
water-absorptive gel
comprising homopolymer of acrylamide or copolymer of
acrylamide and acrylic
acid.

The copolymer shows higher water- absorptive property than

the homopolymer. In place of acrylic acid alkali(ne earth) metal salt of acrylic acid can be used. As crosslinker N,N-methylenebisacrylamide and ethylenedimethacrylate can be used. Polymerisation can be carried out in aq. soln. or organic solvent. Fertiliser can be inorganic or organic and is used as aq. soln.. Inorganic cpds. are e.g. nitrate, sulphate, phosphate and carbonate. Organic cpds. are urea, saccharide and by-prod. produced in prepn. of aminoacid. Dissolution-accelerating agent, pptn.-preventing agent, surfactant and chelating agent such as EDTA. can be incorporated. Absorption is conducted by contacting the aq. soln. of fertiliser with dried gel. When applying to vegetables, it is pref. to increase the amt. of K, P, Ca and Mg. When applying to fruit trees, it is pref. to increase the amount of K and Mg.

ADVANTAGE - Fertiliser shows immediate and long-lasting effect.

Water-retaining property and breathability of soil are improved and the plant growth is accelerated. /0

TITLE-TERMS: FERTILISER ABSORB HIGH WATER ABSORB GEL
COMPRISE POLYACRYLAMIDE
POLYACRYLAMIDE POLYACRYLIC ACID COPOLYMER

DERWENT-CLASS: A97 C04

CPI-CODES: A04-D04A; A04-F04; A12-W04; C04-C03D; C04-D01;
C05-B02A3; C05-C02;
C05-C04; C05-C05; C10-A13C; C12-N10; C12-P04;
C12-P10;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M1 *01*

Fragmentation Code

H7 H714 H721 J0 J011 J1 J171 J3 J371 M210
M212 M262 M281 M320 M423 M431 M510 M520 M530 M540
M630 M782 M903 R052 V742 V743

Chemical Indexing M1 *04*

Fragmentation Code

M423 M431 M782 M903 P113 R052 V794

Chemical Indexing M2 *02*

Fragmentation Code

A940 B115 B701 B713 B720 B815 B831 C106 C108 C307

C316 C510 C530 C540 C730 C801 C802 C803 C804 C805

C807 M411 M417 M431 M782 M903 P112 R052

Chemical Indexing M2 *03*

Fragmentation Code

K0 L4 L432 M280 M320 M416 M431 M620 M782 M903

M910 P113 R052

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0123U; 0195U ; 1740U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 2271 2317 2319 2482 2499 2512 2569 3250

3261 0619 2093 0041

0044 0047 0050 0053 0056 0059 0062 0065 0068 3152 0411 0621

2116 2122 0030 1214

2020 1165 0412 0622 1166 1215 2123

Multipunch Codes: 014 04- 074 076 086 318 328 342 347 355

466 472 501 52& 532

533 535 611 688 725 014 034 04- 06- 074 075 076 086 09& 09-

10& 10- 17& 17- 18&

18- 19& 19- 230 27& 318 328 342 355 466 472 501 52& 532 533

535 59& 611 679 725

014 034 04- 074 076 086 134 231 27& 318 328 342 355 466 472

473 501 52& 532 533

535 59& 611 679 725 726 014 034 04- 074 076 086 130 132 231

27& 318 328 342 355

466 472 473 501 52& 532 533 535 59& 611 679 725 014 034 04-

06- 074 075 076 086

09& 09- 10& 10- 130 132 134 17& 17- 18& 18- 19& 19- 230 231

28& 318 328 342 355

466 472 473 501 52& 532 533 535 59& 611 679 725 726 014 04-

074 076 086 318 328

342 347 355 466 472 501 52& 532 533 535 611 688 725 014 034

04- 06- 074 075 076

086 09& 09- 10& 10- 17& 17- 18& 18- 19& 19- 230 27& 318 328

342 355 466 472 501

52& 532 533 535 59& 611 679 725 014 034 04- 074 076 086 134

231 27& 318 328 342

355 466 472 473 501 52& 532 533 535 59& 611 679 725 726 014

034 04- 074 076 086

130 132 231 27& 318 328 342 355 466 472 473 501 52& 532 533
535 59& 611 679 725
014 034 04- 06- 074 075 076 086 09& 09- 10& 10- 130 132 134
17& 17- 18& 18- 19&
19- 230 231 28& 318 328 342 355 466 472 473 501 52& 532 533
535 59& 611 679 725
726

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1985-096061

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-141693

⑤ Int.Cl.⁴

C 05 G 3/00

識別記号

庁内整理番号

7055-4H

④ 公開 昭和60年(1985)7月26日

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑬ 発明の名称 肥料

⑭ 特 願 昭58-251104

⑮ 出 願 昭58(1983)12月27日

⑯ 発 明 者 大 原 詔 雄 奈良県生駒郡斑鳩町稲葉西一丁目3-22
 ⑯ 発 明 者 坂 井 在 広 奈良市秋篠梅ヶ丘町976-4
 ⑯ 発 明 者 迫 田 直 一 神戸市東灘区住吉町中島402
 ⑰ 出 願 人 旭化学工業株式会社 大阪市東住吉区北田辺4丁目15番1号
 ⑰ 出 願 人 カナエ化学工業株式会 大阪市鶴見区放出東1丁目6番13号
 社
 ⑱ 代 理 人 弁理士 安達 光雄 外1名

明 細 書

1. 発明の名称 肥料

2. 特許請求の範囲

1. アクリルアミドの単独重合体またはアクリルアミドとアクリル酸との共重合体からなる高吸水性ゲルに肥料成分を吸収乃至吸着せしめたことを特徴とする新規な形態の肥料。

2. アクリル酸の一部または全部がアクリル酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩である特許請求の範囲第1項記載の肥料。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアクリルアミドの単独重合体またはアクリルアミドとアクリル酸との共重合体(ただしアクリル酸の一部または全部がアルカリ金属塩であつてもよい)からなる高吸水性ゲルに肥料成分を吸収乃至吸着せしめたことを特徴とする新規な形態の肥料に関するものである。

植物の生育には窒素、リン、カリウムをはじめマンガン、亜鉛、鉄、銅、モリブデン、ホウ素、マグネシウムなど微量要素も必要であるこ

とが知られている。これら肥料成分を有効適切に植物に供給するために肥料には粒状、粉状、ペレット状などの固形肥料や、水溶液状にした液状肥料がある。また、肥料程度の面から速効性または緩効性にするための工夫も種々なされている。速効性肥料は肥料自体が液状であるかまたは水に対する溶解性をよくした肥料で、土壤水分に肥料成分が速やかに溶解し速効が早く現われるようになされている。一方、緩効性肥料は肥料成分が土壤水分に徐々に溶解するように粒状にし土壤水分との接触面積を少なくしたり、水に難溶性の塩を使用することにより徐々に溶解するようにされている。さらに、尿素にホルムアルデヒドを反応させ尿素単体の肥効より緩効性にしたり、水溶性肥料の表面を被覆することにより徐々に溶出するようにしたり、イオン交換樹脂に肥料成分である各種金属イオンを吸着させた肥料などが知られている。

しかし、速効性肥料は植物の生育段階に応じて施肥し、すばやく肥効を発現させることがで

きる反面、土中への拡散がはげしく、肥効期間が短い上に、雨水で大部分が流失するなどの弊害が多いなどの欠点がある。また、現在知られている種々の緩効性肥料では肥効期間は長くなるが、化学反応や被吸の程度のバラツキにより水に対する溶解性が小さすぎ肥料成分の供給不足を招くなど充分満足すべき形態にはなっていない。またイオン交換樹脂に金属イオンを吸着させた肥料においても肥料成分の溶出量の低いのが欠点とされている。

本発明者らは、アクリルアミドの単独重合体またはアクリルアミドとアクリル酸(その一部または全部がアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩であつてもよい)との共重合体からなる高吸水性ゲルに肥料成分を吸収乃至吸着させた場合、肥料成分はその組成に応じて再び溶出すること、水溶性成分として速やかに溶出することおよび多量の水の存在下でも肥料成分が容易に流出しないことを見出し本発明を完成するに至った。すなわち、本発明の肥料は植物の必要

とする肥料成分をバランスよく供給するとともに肥効の発現が速やかであるという速効性肥料の長所を有すると同時に肥料担体として高吸水性ゲルを使用しているので雨水による肥料成分の土壌への流失をおさえ肥効期間を持続させることができる。

本発明に使用される高吸水性ゲルとしては、アクリルアミドの単独重合体、アクリルアミドとアクリル酸の共重合体およびアクリル酸の一部または全部をアクリル酸アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩で置換えた共重合体が用いられる。アクリルアミド単独重合体からなるゲルは優れた高吸水性を有するがアクリル酸を共重合することにより更に吸水率が高くなり、金属イオンを吸着するようになり、肥料成分もよく吸収する。アクリル酸ナトリウム、アクリル酸カリウムなどのアクリル酸塩類を共重合したゲルは吸水速度および吸水率が高くなる。しかし、アクリル酸またはアクリル酸塩類の単独重合体からなるゲル、あるいはこれら両者の共重

合体からなるゲルでは肥料成分水溶液の吸収が少ないうえに溶出しにくくなりバランスのとれた肥料成分を溶出しない。それ故、本発明に使用する高吸水性ゲルはアクリルアミドとアクリル酸の共重合割合がモノマーのモル比で100:0~50:50の範囲の重合体がよく、好ましくは95:5~70:30の範囲の共重合体により適している。また、架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミドやエチレンジメタクリレートを用いることによつて吸水率、吸水速度、吸水時の硬さなどを調節することができる。

高吸水性ゲルを得るための重合反応は水溶液重合あるいは有機溶媒中での懸濁重合により行なうことができる。開始剤は通常ビニル化合物のラジカル重合に使用されるペルオキシニ硫酸塩などの開始剤を使用できるし、レッドックス系開始剤の組合せにより低温で重合させることもできる。たとえば、水溶液重合においてモノマー濃度を10~40%としレッドックス系開始剤

を用いて常温で重合させ開始剤濃度を低くし架橋剤としてN,N'-ビスメチレンアクリルアミドを用いる。得られたゲルは乾燥し、使用目的に応じて粉末状、粒状の如く適当な大きさに粉砕することにより任意の粒径の乾燥ゲルが得られる。乾燥は一般に70℃以下、好ましくは50~60℃の熱風乾燥によるのがよい。本発明に使用される乾燥ゲルは20~500倍重量のイオン交換水を吸収する能力があり、40%濃度の肥料成分水溶液でも5~50倍の吸収、吸着能を有するものが適している。

本発明の新規形態の肥料はかかるゲルに肥料成分を吸収乃至吸着させたものであるが、ゲルに肥料成分を吸収、吸着させるに当つては肥料成分の水溶液を用いる。かかる水溶液としては一般に肥料成分として使用されている無機および有機化合物の水溶液を用いることができる。無機化合物としては、肥料成分の各種硝酸塩、硫酸塩、リン酸塩あるいは炭酸塩などがあり、有機化合物としては、尿素をはじめアミノ酸類

産物や糖類などがあげられる。またこれらの水溶液を調製するために通常用いられる溶解促進剤、沈澱防止剤、界面活性剤、EDTAの如きキレート剤などを適宜添加してもよい。

この水溶液と乾燥ゲルとを接触させて所望の吸収、吸着が行なわれるまで放置する。一般には24～48時間で充分である。

この水溶液の濃度および水溶液とゲルとの量的関係は、肥料成分の種類および割合、ならびにゲルの吸水能力等によつて大きく変化するものでこれらを一律に規定することはできないが、経済性の面から考えればなるべく高肥料成分濃度の水溶液を用いこれを吸水能力の高いゲルに吸収、吸着させるのが好ましい。したがつて乾燥ゲルに吸収される肥料成分の量も使用する肥料水溶液の各成分濃度、液量、ゲルの吸水能力により変化するものであり、これらを適宜調節することにより所望の特徴を有する肥料を製造することができる。すなわち、植物の種類、季節、地域の土壌の種類などに対応して施肥できる特

徴ある肥料を供給することができる。たとえば蔬菜類では窒素、リン、カリウム、カルシウム、マグネシウムをよく吸収するのでこれらの成分を多く配合したり、果実類ではカリウム、マグネシウム成分を多くし、ホウ素、マンガン、亜鉛なども配合するなどして、それぞれの植物に適した本発明の肥料をつくることができる。

肥料成分を吸収、吸着せしめたゲルは、そのまま土壤に施肥することもできるし、肥料成分をゲル中に保持させたまま水分のみを蒸発乾燥させた粒状肥料の形で施肥することもできる。この場合の乾燥は70℃以下、好ましくは50～60℃の熱風乾燥によるのがよい。また砂、シリカゲル、バーライトおよび高吸水性樹脂などと任意の割合で混合したものを施肥することもできる。

本発明による新規肥料は、土壤中の水分により吸収している成分を塩酸により水溶液状態でバランスよく溶出するので肥効が早く現われる。

また、雨水や融水により土壤中の水分が急激に増加すると高吸水性ゲルの能力の最大限まで肥料成分水溶液を再吸収することにより、肥料成分の流失を抑えることができる。それ故、肥効期間を持続させることができるし、併せて土壤の保水性、通気性を改修することにより植物の生育を著しく促進させることができる。

以下に実施例により本発明を説明する。

実施例 1

アクリルアミド120gとアクリル酸122gを水360mlに溶解し、N, N'-メチレンビスアクリルアミド0.2gを加える。攪拌下に窒素ガスを吹込みながらペルオキシニ硫酸アンモニウム0.12gと亜硫酸水素ナトリウム0.07gを加えて常温で5時間反応させる。生成したゲルを乾燥し粉碎する。

水1200gにリン酸255g、水酸化カリウム255g、塩化カリウム75g、アミノ酸液570gおよび尿素480gを溶解しさらに水を加えて全量を3kgにした肥料成分溶液に前

記の粉碎した乾燥ゲル100gを浸漬し48時間放置した。肥料成分を吸収したゲルを50～60℃にて乾燥させ840gの本発明の肥料を得た。この肥料の成分含有率は窒素20%、リン酸13.3%、カリウム14.1%であつた。

この肥料1gを100mlの水に48時間浸漬したところ、窒素、リン酸、カリウムともに水中への各成分の溶出率は98%であつた。

実施例 2

アクリルアミド10%水溶液300gに攪拌下窒素ガスを吹込みながらペルオキシニ硫酸カリウム15%と亜硫酸水素ナトリウム8%を加え常温で反応させる。約1時間で俾枯しゲル化する。生成したゲルを乾燥し10メッシュの粒径に粉碎した。

水1000gにモリブデン酸アンモン8.4gを溶解させ塩酸を加えて弱酸性とし、これに塩化マンガン6.4g、ホウ酸3.8g、硫酸第一鉄11.4g、硫酸銅6.6g、硫酸亜鉛7.4.8gを順次溶解し水を加えて全量を2.0kgにした肥

料成分溶液に前記の粉碎した乾燥ゲル100gを浸漬し48時間放置した。肥料成分を吸収したゲルを50～60℃にて乾燥させ390gの本発明の肥料を得た。

この肥料の成分含有率は、マンガン4.7%、ホウ素2.8%、鉄2.8%、銅2.9%、亜鉛2.5%、モリブデン0.66%であつた。

この肥料1gを100mlの水に48時間浸漬したところ、水中への各成分の溶出率はマンガン98.2%、ホウ素100%、鉄68.0%、銅96.1%、亜鉛97.3%、モリブデン97.0%であつた。

実施例 3

アクリルアミド284gとアクリル酸ナトリウム94gを570mlの水に溶解し、N, N'-メチレンビスアクリルアミド0.5gを加える。ペルオキシニ硫酸アンモニウム0.2gと亜硫酸水素ナトリウム0.1gを加え、窒素ガスを吹込みながら常温で5時間重合させる。生成したゲルを乾燥し粉碎する。

80.5%、鉄98.9%、銅72.5%、亜鉛86.3%、モリブデン98.7%であつた。

実施例 4

アクリル酸135gに、その50%を中和するに要する水酸化ナトリウム水溶液を冷却しながら徐々に加え、アクリル酸の一部をアクリル酸ナトリウムにした。この溶液とアクリルアミド765gを2Lの水に溶解し、N, N'-メチレンビスアクリルアミド2gを加えた。窒素ガスを吹込みながら、ペルオキシニ硫酸カリウム0.5gと亜硫酸水素ナトリウム0.3gを加えて3時間常温で重合させた。生成したゲルを乾燥し粉碎した。

一方、水1.5kgに硝酸カリウム34.4g、リン酸アンモニウム26.0g、硝酸カルシウム17.0g、硝酸アンモニウム23.0g、硫酸マグネシウム27.0g、硫酸マンガン2.0g、ホウ酸0.4g、硫酸亜鉛1.76g、硫酸銅1.58gを順次加えて溶解し、さらに水を追加して全体を2kgと肥料成分水溶液を調整した。この水

水450gにモリブデン酸アンモニウム1.89g、ホウ酸0.9g、水酸化カリウム59.4g、リン酸77.4g、クエン酸27g、硫酸マグネシウム61.2g、塩化マンガン3.24g、EDTA-鉄8.1g、EDTA-銅0.72g、EDTA-亜鉛0.72g、硝酸アンモニウム138.6gを順次加え溶解させ、さらに水を加えて全量を900gとした肥料成分溶液に前記の粉碎した乾燥ゲル100gを浸漬し48時間放置した。肥料成分を吸収したゲルを50～60℃にて乾燥させ430gの本発明の肥料を得た。

この肥料の成分含有率は窒素10.5%、リン酸9.5%、カリウム10.5%、マグネシウム1.9%、マンガン0.22%、ホウ素0.13%、鉄0.19%、銅0.02%、亜鉛0.02%、モリブデン0.19%であつた。

この肥料1gを100mlの水に48時間浸漬したところ水中への各成分の溶出率は窒素88.7%、リン酸90.8%、カリウム87.8%、マグネシウム93.6%、マンガン81.4%、ホウ素

溶液に前記の乾燥ゲル100gを加えて48時間浸漬したのち、50～60℃で乾燥させ200gの本発明の肥料を得た。

このようにして得られた肥料中の各成分の含有率は窒素7.9%、リン酸(P_2O_5)6.8%、カリウム(K_2O)7.3%、カルシウム(CaO)1.9%、マグネシウム2.2%、マンガン(MnO)0.26%、ホウ素(B_2O_3)0.09%、銅0.18%、亜鉛0.16%であつた。

この肥料1gを水100mlに48時間浸漬したときの各成分の水への溶出率は、窒素87.0%、リン酸95.3%、カリウム95.7%、カルシウム92.2%、マグネシウム88.6%、マンガン100%、ホウ素79.3%、銅91.6%、亜鉛100%であつた。

実施例 5

水2.5kgに硝酸カリウム103.2g、リン酸アンモニウム78g、硝酸アンモニウム87g、硫酸マグネシウム81g、硫酸マンガン6g、ホウ酸1.2g、硫酸亜鉛5.4g、硫酸銅4.8g、

EDTA - 鉄 15g、EDTA 12gを順次加えて攪拌溶解し水を加えて全量を3.0gとして肥料成分溶液を調製した。

この溶液に実施例4の重合反応で得られた乾燥ゲル100gを加えて48時間放置し、肥料成分を吸収したゲルを50～60℃で乾燥し、300gの本発明の肥料を得た。

この肥料の各成分の含有率は、窒素10.0%、リン酸(P_2O_5)8.8%、カリウム(K_2O)9.0%、マグネシウム(MgO)2.6%、マンガン(MnO)0.34%、ホウ素(B_2O_3)0.12%、鉄0.34%、銅0.23%、亜鉛0.21%であった。

この肥料5gとシリカゲル95gを混合したものを170-1のガラスフィルター上に置き、十分の水で混合物を浸して一昼夜放置した。その後、1日1回約35gの水で混合物全体をしめらせ、流出した水を求めて水中に溶出した各肥料成分の分析を行ない表1のような結果を得た。

表 1 実施例5の各肥料成分の溶出率

肥料成分 回数	窒素	リン酸	カリウム	マグネシウム	マンガン	ホウ素	鉄	銅	亜鉛
第1回溶出率(%)	16.0	14.1	16.9	14.7	13.6	18.9	10.0	9.4	10.6
第2回 "	15.4	12.5	17.1	13.3	12.7	17.1	9.3	8.5	9.9
第3回 "	12.8	11.3	11.3	11.7	12.2	13.2	8.0	6.6	8.4
第4回 "	8.5	6.8	6.1	7.1	8.5	8.9	5.1	4.1	5.9
溶出率の合計(%)	52.7	44.7	51.4	46.8	47.0	58.1	32.4	28.6	34.8

この表から明らかなように、各成分がバランスよく溶出すると共に、なお約50%前後あるいはそれ以上の肥料成分が保持されていることがわかる。

特許出願人 旭化学工業株式会社

同 カナエ化学工業株式会社

代理人 安 達 光 雄 旭化学工業株式会社

同 安 達 智 旭化学工業株式会社